

11

(12) NACH DEM VERT ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENAR AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/035709 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 12/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11668 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. Oktober 2002 (18.10.2002) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 52 116.2 23. Oktober 2001 (23.10.2001) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, 67112 Mutterstadt (DE). DEMETER, Jürgen [DE/DE]; Bruderweg 25, D-67069 Ludwigshafen (DE). DESBOIS, Philippe [FR/DE]; Immengartenstrasse 31a, 67487 Maikammer (DE). SCHADE, Christian [DE/DE]; Lisztstr. 142, 67061 Ludwigshafen (DE).
- Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUS ANIONIC POLYMERIZATION OF IMPACT-RESISTANT POLYSTYRENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN ANIONISCHEN POLYMERISATION VON SCHLAGZÄHEM POLYSTYROL

(57) Abstract: A method for the production of impact-resistant moulding materials by anionic polymerization of vinyl aromatic monomers in the presence of rubber in a continuously through-flowed reactor cascade consisting of at least two reactors. The vinyl aromatic monomers are fed to the reactors of the reactor cascade in partial flows and an anionic initiator and rubber are fed to at least the first reactor. The reactor cascade consists of backmixed reactors.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Formmassen durch anionische Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren in Gegenwart eines Kautschuks in einer kontinuierlich durchströmten Reaktorkaskade aus mindestens zwei Reaktoren, wobei die vinylaromatischen Monomeren in Teilströmen den Reaktoren der Reaktorkaskade und ein anionischer Initiator und ein Kautschuk mindestens dem ersten Reaktor zugeführt werden, und wobei die Reaktorkaskade aus rückvermischenden Reaktoren besteht.

Verfahren zur kontinuierlichen anionischen Polymerisation von schlagzähem Polystyrol

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schlagzäh Formmassen durch anionische Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren in Gegenwart eines Kautschuks in einer kontinuierlich durchströmten Reaktorkaskade aus mindestens zwei Reaktoren.

Verfahren zur Herstellung von schlagzäh Formmassen durch anionische Polymerisation von Styrol in Gegenwart von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren sind beispielsweise aus EP-A 595120 oder US 4153647 bekannt. Die erhaltenen schlagzähmodifizierenden Produkte weisen geringere Restmonomeren- und Oligomergehalte gegenüber den durch radikalische Polymerisation erhaltenen Produkten auf.

20

In EP-A 595121 wird die Übertragung in ein kontinuierliches Verfahren in einer Kessel-Kessel-Turm-Turm-Kaskade, wie sie bei der radikalischen Polymerisation von schlagzähem Polystyrol bekannt war, beschrieben. Der Monomerenstrom wird hierbei auf die einzelnen Reaktoren aufgeteilt. Bei Verwendung größerer Turmreaktoren hat sich jedoch gezeigt, dass das zudosierte monomere Styrol nicht schnell genug mit der hochviskosen Polymerlösung homogenisiert werden kann und es deshalb zu unkontrollierten Reaktionen kommen kann.

30

WO 96/18666 beschreibt ein Verfahren, bei dem kontinuierlich in einem einzigen Reaktor oberhalb des Phaseninversionspunktes schlagzäh modifiziertes Polystyrol polymerisiert wird.

35 Ein weiteres kontinuierliches Verfahren wird in der DE-A 19701865 beschrieben. Der Kautschuk wird in einem Rohrreaktor hergestellt und nach Zusatz von Styrolmonomeren in einen Rührkessel mindestens bis zur Phaseninversion polymerisiert und anschließend in einem weiteren Rohrreaktor zu ende polymerisiert.

40

Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der anionischen Polymerisation von Styrol und der damit verbundenen beträchtlichen Wärmeentwicklung wurden auch Verfahren vorgeschlagen, bei denen retardierend wirkende Zusätze, wie Erdalkalimetall-, Zink- und Aluminiumalkyle zugesetzt werden (z.B. WO 98/07766).

45

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur kontinuierlichen anionischen Polymerisation von schlagzähem Polystyrol bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist und insbesondere auch ohne retardierend wirkende Zusätze eine kontrollierte Reaktionsführung erlaubt. Desweiteren sollte das Verfahren in einfachen Apparaturen durchführbar sein und somit günstige Investitionskosten für Neuanlagen ermöglichen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Formmassen durch anionische Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren in Gegenwart eines Kautschuks in einer kontinuierlich durchströmten Reaktorkaskade aus mindestens zwei Reaktoren, wobei die vinylaromatischen Monomeren in Teilströmen den Reaktoren der Reaktorkaskade und ein anionischer Initiator und ein Kautschuk mindestens dem ersten Reaktor zugeführt werden, gefunden, wobei die Reaktorkaskade aus rückvermischenden Reaktoren besteht.

Als Reaktoren eignen sich kontinuierlich durchströmte Rührkessel (CSTR). Sie gewährleisten eine ausreichend schnelle Durchmischung der Zuläufe mit der Polymerisationsmischung und eine effektive Abfuhr der Reaktionswärme durch Siedekühlung. In der Regel laufen die hierbei gebildeten Brüden wieder in den Reaktor zurück. Ein Teil des lösungsmittelhaltigen Kondensats kann aber auch unter Ausnutzung der Reaktionswärme ausgeschleust werden.

Um eine hohe Kautschukeffizienz zu erzielen, wird bevorzugt in einer Reaktorkaskade, bestehend aus zwei in Reihe geschalteten Rührkesseln, polymerisiert, wobei der Feststoffgehalt im ersten Rührkessel über dem Phaseninversionspunkt liegt. Bevorzugt liegt der Feststoffgehalt im ersten Rührkessel mindestens bei dem doppelten Wert des Gewichtsanteils des Kautschuks darin und im zweiten Rührkessel im Bereich von 50 - 85 Gew.-%. Besonders bevorzugt liegt der Feststoffgehalt im ersten Rührkessel um 5 bis 30 Gew.-% über dem doppelten Wert des Gewichtsanteils des Kautschuks, bei einem Kautschukanteil von 5 - 15 Gew.-%, also im Bereich von 15 - 60 Gew.-%.

Im Falle einer Reaktorkaskade aus drei Rührkesseln liegt der Feststoffgehalt im ersten Rührkessel unter dem Phaseninversionspunkt, im zweiten Rührkessel mindestens bei dem doppelten Wert des Gewichtsanteils des Kautschuks und im dritten Rührkessel im Bereich von 50 bis 85 Gew.-%.

Bevorzugt wird in den einzelnen Reaktoren der Reaktorkaskade isotherm bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 170°C, besonders bevorzugt im Bereich von 70 bis 130°C polymerisiert. Hierbei wird

vorzugsweise innerhalb der Reaktorkaskade von Reaktor zu Reaktor eine höhere Temperatur eingestellt.

Nach dem Austritt aus der Reaktorkaskade kann die Polymerisierung
5 über einen Entgaser bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 280°C geführt werden.

Als vinylaromatische Monomere können Styrol und Styrol-
10 derivate, insbesondere Styrol und α -Methylstyrol oder Mischungen verschiedener Styrol-
10 derivate eingesetzt werden.

Die vinylaromatischen Monomeren werden in Teilströmen den Reaktoren der Reaktorkaskade zugeführt. Der Monomerumsatz sollte in jedem Reaktor über 95, bevorzugt über 99 % liegen. Da der Monomerumsatz die freiwerdende Reaktionswärme bestimmt, ergibt sich
15 der maximal möglicher Monomerenzulauf auf die einzelnen Reaktoren aus deren Siedekühlungskapazitäten. Das Verhältnis der einzelnen Teilströme untereinander richtet sich nach dem gewünschten Feststoffgehalt, den man in den einzelnen Reaktoren der Reaktorkas-
20 kade erreichen möchte.

Durch die Aufteilung der vinylaromatischen Monomeren in Teilströme ist es möglich, auf den Zusatz von sogenannten Retardern, die die Polymerisationsgeschwindigkeit herabsetzen, zu verzichten.
25 ten.

Im Falle einer Rasterkaskade aus zwei hintereinandergeschalteten Rührkesseln R1 und R2 erfolgt die Aufteilung der vinylaromatischen Monomerteilströme in der Regel im Verhältnis R2/R1 von
30 0,1 - 15, bevorzugt 1 - 7, insbesondere 3 - 4.

Bei einer Rasterkaskade aus drei hintereinandergeschalteten Rührkesseln R1, R2 und R3 erfolgt die Aufteilung in der Regel im Verhältnis R3/R1 und R2/R1 von 0,1 - 15, bevorzugt 2 - 10, insbesondere
35 2 - 3.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in inerten Lösungsmitteln, beispielsweise aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Mischungen davon durchgeführt werden.
40 den. Bevorzugte Kohlenwasserstoffe sind solche mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Lösungsmittel sind Toluol, Cyclohexan oder Methylcyclohexan.

Als anionische Polymerisationsinitiatoren können die üblichen
45 mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle verwendet werden. Bevorzugt werden lithiumorganische Verbindungen, wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, N-Butyl-,

sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-, Diphenylhexyl-, Hexamethyl-, Butadienyl-, Isoprenyl oder Polystyryllithium sowie 1,4-Dilithiumbutan, 1,4-Dilithium-buten-2 oder 1,4-Dilithiumbenzol eingesetzt. Die benötigte Menge richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht. In der Regel liegt sie im Bereich von 0,001 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge.

In alkyларomatischem Lösungsmittel können im Hinblick auf ein bestimmtes zu erzielendes Molekulargewicht aufgrund Übertragungsreaktionen auf das Lösungsmittel auch unterstöchiometrische Mengen ausreichen. In Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur kann die Einsparung bis zu 50 %, bezogen auf die stöchiometrische Menge, betragen.

Der anionische Initiator wird mindestens dem ersten Reaktor zugeführt. Er kann aber auch in Teilströmen in beliebigem Verhältnis auf die verschiedenen Reaktoren der Reaktorkaskade aufgeteilt werden. Hierdurch lassen sich bi- oder multimodale Molekulargewichtsverteilungen der vinylaromatischen Hartmatrix erzielen.

Zur Beschleunigung der Reaktion können Lewis-Basen, wie Tetrahydrofuran, tertiäre Amine oder lösliche Kaliumsalze, zugesetzt werden.

Der Kautschuk wird ebenfalls mindestens dem ersten Reaktor zugeführt. Da im Gegensatz zur radikalischen Polymerisation bei der anionischen Polymerisation keine Pfropfung auftritt, sollte der verwendete Kautschuk mit der vinylaromatischen Matrix verträglich sein.

Geeignete Kautschuke sind Styrolblockcopolymere mit mindestens einem Block aus Dienen, wie Butadien, Methylbutadien oder Isopren sowie Copolymerblöcken aus Dienen und Styrol mit statistischem Aufbau.

Bevorzugt werden als Kautschuk Styrol-Butadien-Blockcopolymere oder eine Mischung eines Styrol-Butadien-Blockcopolymeren mit einem Polybutadien eingesetzt. Bevorzugt besitzt der Kautschuk eine Lösungsviskosität von 120 ml/g oder weniger, bevorzugt unter 85 ml/g, gemessen als 5 gew.-%ige Lösung in Styrol, auf.

In der Regel liegt der Diengehalt der Kautschuke im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 65 - 75 Gew.-%. Bevorzugt wird der Kautschuk in einer Menge eingesetzt, die zu einem Diengehalt im Bereich von 6 - 12 Gew.-%, bezogen auf die schlagzähe Formmasse, führt.

Besonders bevorzugt wird als Kautschuk ein Styrol-Butadien-Zweiblock- oder Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymer mit mindestens einem Styrolblock mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von mindestens 35 000, bevorzugt mindestens 70 000 g/mol, eingesetzt.

Die verwendeten Kautschuke können nach den bekannten Verfahren der sequenziellen anionischen Polymerisation diskontinuierlich hergestellt werden. Bevorzugt wird als Lösungsmittel das Lösungsmittel verwendet, das auch zur Polymerisation der vinylaromatischen Hartmatrix verwendet wird.

Bevorzugt wird der Kautschuk ohne Isolierung, gegebenenfalls nach Kettenabbruch mit einer protonenaktiven Substanz oder Lewissäure, wie Wasser, Alkohole, aliphatische oder aromatische Carbonsäuren sowie anorganische Säuren oder Kohlendioxyd, oder durch Umsetzung mit bi- oder mehrfunktionellen Kopplungsmitteln, wie polyfunktionelle Aldehyde, Ketone, Ester, Anhydride oder Epoxide, direkt der Reaktorkaskade zugeführt. Dies hat insbesondere den Vorteil, dass die Kautschuklösung frei von Wasserspuren und Stabilisatoren ist und die kontinuierliche anionische Polymerisation der vinylaromatischen Verbindungen in Gegenwart dieser Kautschuklösung zu konstanteren Molekulargewichten der Hartmatrix führt.

25 Beispiele

Herstellung der Kautschuklösungen

Styrol/Butadien/Styrol/Dreiblockcopolymere wurden durch sequenzielle anionische Polymerisation in Toluol und Initiierung mit sek.-Butyllithium (s-BuLi) hergestellt. Nach der Polymerisation wurde mit Isopropanol abgebrochen. Die Kautschuklösung wurde anschließend mit Styrol verdünnt.

35 Kautschuklösung K1

Die Lösung enthielt 130 kg eines SBS-Dreiblockcopolymeren mit den Blocklängen 11 000 / 145 000 / 40 000 g/mol in 390 kg Toluol und 130 kg Styrol.

40

Kautschuklösung K2

Die Lösung enthielt 80 kg eines SBS-Dreiblockcopolymeren mit den Blocklängen 12 000 / 168 000 / 57 000 g/mol in 240 kg Toluol und 116 kg Styrol.

Herstellung der schlagzähen Polystyrole

Zur Polymerisation wurde eine Reaktorkaskade (Figur 1) aus zwei mit einem Ankerrührer ausgestatteten Rührkesseln R1 und R2 mit einem Volumen von 1 bzw. 1.9 Litern verwendet. Die styrolische Kautschuklösung und der Initiator wurden über getrennte Zuleitungen Z1 und Z2 dem Rührkessel R1 zugeführt. Weiteres monomeres Styrol wurde über Z3 dem zweiten Rührkessel R2 zudosiert. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wurde die Polymerisation kontinuierlich bei konstanten Temperaturen in den Rührkesseln R1 und R2 mit den in Tabelle 1 angegebenen Parametern durchgeführt. Der Durchsatz betrug etwa 800 g/h, bezogen auf das schlagzähe Polystyrol. Dieses hatte einen Butadienanteil von etwa 8 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das schlagzähe Polystyrol. Nach Verlassen des zweiten Rührkessel wurde die Polymerlösung über einen statischen Mischer mit 10 g/h einer Methanol/Wassermischung 1:1 abgebrochen und mit 0,3 Gew.-% Irganox 1076 und 2,5 Gew.-% Mineralöl, jeweils bezogen auf das schlagzähe Polystyrol, versetzt. Anschließend wurde die Polymerschmelze über einen Dow-Topf entgast und granuliert.

Die Eigenschaften der schlagzähen Polystyrole sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1: Versuchsparameter bei der Herstellung von schlagzähem Polystyrol

	Beispiel	1	2	3
	Kautschuk	K1	K2	K2
30	Kautschukzulauf [g/h]	637	689	551
	Initiator	s-BuLi	n-BuLi	n-BuLi
	Initiatorzulauf [g/h]	11	12,7	14,5
	Styrolzulauf in R2 [g/h]	545	493	555
	Feststoffgehalt in R1 [%]	38	43	43
	Feststoffgehalt in R2 [%]	67	67	71
35	Temperatur in R1 [°C]	65	60	80
	Temperatur in R2 [°C]	87	67	86

40

45

Tabelle 2: Eigenschaften der schlagzähen Polystyrole der Beispiele 1 bis 3:

Beispiel		1	2	3
5	Streckspannung [N/mm ²]	27,3	19,6	28,5
	Dehnung [%]	11,7	29	11,0
	Lochkerbschlagzähigkeit [%]	11,4	11,4	17,4
	Reststyrolgehalt [ppm]	< 5	< 5	< 5
10	Jodzahl g/100g	40,3	43,5	33,1
	Mn [kg/mol]	58	65	53
	Mw [kg/mol]	178	189	188
	Mn (Theorie) [kg/mol]	350	284	265

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schlagzähen Formmassen durch
5 anionische Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren in
Gegenwart eines Kautschuks in einer kontinuierlich durch-
strömten Reaktorkaskade aus mindestens zwei Reaktoren, wobei
die vinylaromatischen Monomeren in Teilströmen den Reaktoren
der Reaktorkaskade und ein anionischer Initiator und ein Kau-
10 tschuk mindestens dem ersten Reaktor zugeführt werden, da-
durch gekennzeichnet, dass die Reaktorkaskade aus rückvermi-
schenden Reaktoren besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
15 Reaktorkaskade aus zwei Rührkesseln besteht und im ersten
Rührkessel bei einem Feststoffgehalt, der über dem Phasenin-
versionspunkt liegt, polymerisiert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der
20 Feststoffgehalt im ersten Rührkessel mindestens bei dem dop-
pelten Wert des Gewichtsanteils des Kautschukes und im zwei-
ten Rührkessel im Bereich von 50 bis 85 Gewichtsprozent
liegt.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
Reaktorkaskade aus drei Rührkesseln besteht und der Fest-
stoffgehalt im ersten Rührkessel unter dem Phaseninversions-
punkt, im zweiten Rührkessel mindestens bei dem doppelten
Wert des Gewichtsanteils des Kautschukes und im dritten Rühr-
30 kessel im Bereich von 50 bis 85 Gewichtsprozent liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Polymerisation in einem aliphatischen,
cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff durch-
35 geführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Polymerisation ohne Zusatz von Retardern,
die die Polymerisationsgeschwindigkeit herabsetzen, durchge-
40 führt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
zeichnet, dass in den einzelnen Reaktoren isotherm bei Tempe-
raturen im Bereich von 50 bis 170°C polymerisiert wird.

45

Zeichn.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Kautschuk ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer oder eine Mischung eines Styrol-Butadien-Blockcopolymeren mit einem Polybutadien eingesetzt wird, wobei der Kautschuk
5 eine Lösungsviskosität von 120 ml/g oder weniger, gemessen als 5 Gew.-%ige Lösung in Styrol, aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Kautschuk ein Styrol-Butadien-Zweiblock-
10 oder Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymer mit mindestens einem Styrolblock mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von mindestens 35.000 g/mol eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 6 oder 9, dadurch gekennzeichnet,
15 dass der Kautschuk durch anionische Polymerisation in einem Lösungsmittel hergestellt wird und ohne Isolierung direkt der Reaktorkaskade zugeführt wird.

20

25

30

35

40

45

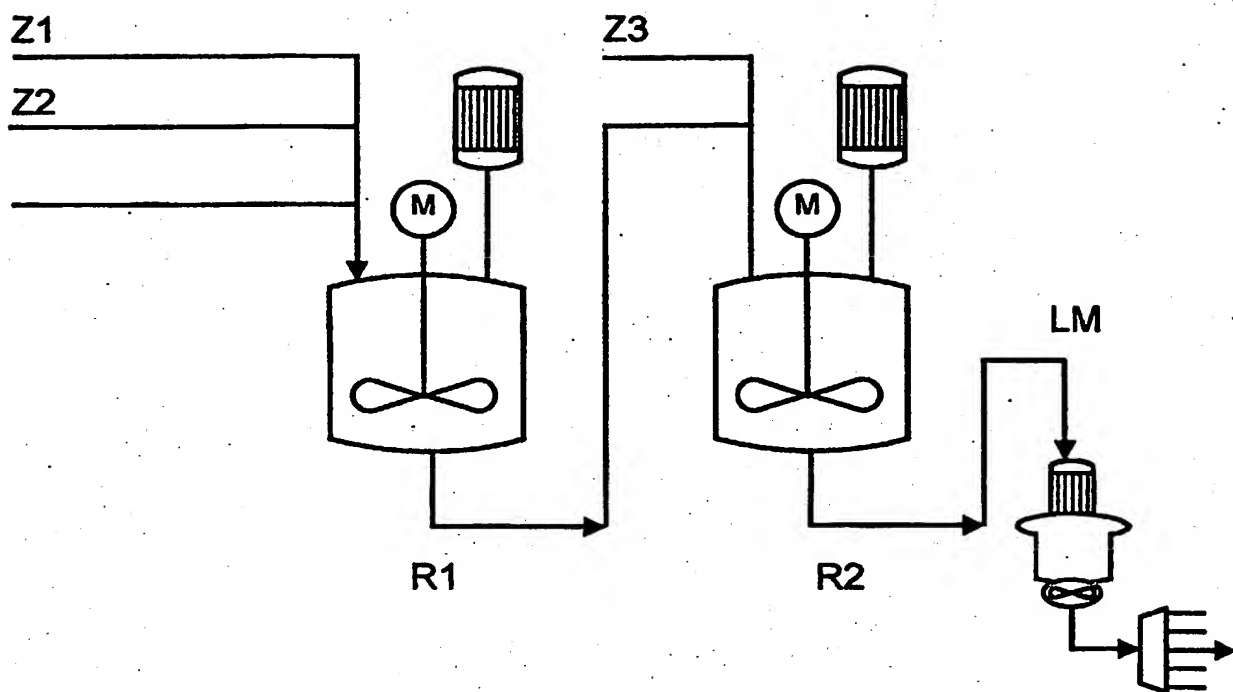


Fig. 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/035709 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 279/02,
287/00 // (C08F 279/02, 212:08) (C08F 287/00, 212:08)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11668

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Oktober 2002 (18.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 52 116.2 23. Oktober 2001 (23.10.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GAUSEPOHL, Her-
mann [DE/DE]; Medardusring 74, 67112 Mutterstadt
(DE). DEMETER, Jürgen [DE/DE]; Bruderweg 25,
D-67069 Ludwigshafen (DE). DESBOIS, Philippe
[FR/DE]; Immengartenstrasse 31a, 67487 Maikammer
(DE). SCHADE, Christian [DE/DE]; Lisztstr. 142, 67061
Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts: 18. September 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUS ANIONIC POLYMERIZATION OF IMPACT-RESISTANT POLYSTYRENE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN ANIONISCHEN POLYMERISATION VON SCHLAGZÄHEM
POLYSTYROL

(57) Abstract: A method for the production of impact-resistant moulding materials by anionic polymerization of vinyl aromatic monomers in the presence of rubber in a continuously through-flown reactor cascade consisting of at least two reactors. The vinyl aromatic monomers are fed to the reactors of the reactor cascade in partial flows and an anionic initiator and rubber are fed to at least the first reactor. The reactor cascade consists of backmixed reactors.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von schlagzähem Formmassen durch anionische Polymerisation von vinylaromatischen Monomeren in Gegenwart eines Kautschuks in einer kontinuierlich durchströmten Reaktorkaskade aus mindestens zwei Reaktoren, wobei die vinylaromatischen Monomeren in Teilsrömen den Reaktoren der Reaktorkaskade und ein anionischer Initiator und ein Kautschuk mindestens dem ersten Reaktor zugeführt werden, und wobei die Reaktorkaskade aus rückvermischenden Reaktoren besteht.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F279/02 C08F287/00 //(C08F279/02,212:08),(C08F287/00,212:08)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 595 121 A (BASF AG) 4 May 1994 (1994-05-04) column 2, line 21-58; examples	1,4-9
X	DE 197 01 865 A (BASF AG) 23 July 1998 (1998-07-23) cited in the application page 2, line 38 -page 4, line 5	1-10
X	WO 99 40136 A (BUECHNER EUGEN WALTER ;GAUSEPOHL HERMANN (DE); BASF AG (DE); DEIML) 12 August 1999 (1999-08-12) the whole document	1,5,8,9
A	WO 98 07765 A (GAUSEPOHL HERMANN ;BASF AG (DE); LOTH WOLFGANG (DE); KNOLL KONRAD) 26 February 1998 (1998-02-26) page 10, line 37-46; claims 1,6,11-19	1

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 April 2003

Date of mailing of the international search report

17/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Meulemans, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 02/11668

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 700 876 A (GAUSEPOHL HERMANN ET AL) 23 December 1997 (1997-12-23) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 02/11668

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0595121	A	04-05-1994	DE 4235977 A1	28-04-1994
			DE 59304965 D1	13-02-1997
			EP 0595121 A1	04-05-1994
			ES 2095545 T3	16-02-1997
			JP 3256051 B2	12-02-2002
			JP 6192351 A	12-07-1994
DE 19701865	A	23-07-1998	DE 19701865 A1	23-07-1998
			AU 5862298 A	07-08-1998
			WO 9831721 A1	23-07-1998
WO 9940136	A	12-08-1999	DE 19804912 A1	12-08-1999
			AU 2719199 A	23-08-1999
			AU 3250899 A	23-08-1999
			BR 9907648 A	30-04-2002
			BR 9910824 A	30-01-2001
			CN 1289345 T	28-03-2001
			CN 1289346 T	28-03-2001
			WO 9940136 A1	12-08-1999
			WO 9940135 A1	12-08-1999
			EP 1053266 A1	22-11-2000
			EP 1053267 A1	22-11-2000
			JP 2002502899 T	29-01-2002
			JP 2002502900 T	29-01-2002
			US 6399703 B1	04-06-2002
			US 6506846 B1	14-01-2003
WO 9807765	A	26-02-1998	DE 19633272 A1	26-02-1998
			DE 19633273 A1	26-02-1998
			DE 19715036 A1	15-10-1998
			DE 19731419 A1	28-01-1999
			CN 1231679 A	13-10-1999
			DE 59702613 D1	14-12-2000
			DE 59707512 D1	18-07-2002
			WO 9807765 A2	26-02-1998
			WO 9807766 A1	26-02-1998
			EP 0918805 A2	02-06-1999
			EP 0918806 A1	02-06-1999
			ES 2178784 T3	01-01-2003
			ES 2152706 T3	01-02-2001
			JP 2000516286 T	05-12-2000
			US 6444762 B1	03-09-2002
			US 6303721 B1	16-10-2001
US 5700876	A	23-12-1997	DE 4235978 A1	28-04-1994
			DE 59310161 D1	17-05-2001
			EP 0595120 A1	04-05-1994
			JP 3247218 B2	15-01-2002
			JP 6192349 A	12-07-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11668

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7 C08F279/02 C08F287/00 //(C08F279/02,212:08),(C08F287/00, 212:08)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C08F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 595 121 A (BASF AG) 4. Mai 1994 (1994-05-04) Spalte 2, Zeilen 21-58; beispielen	1,4-9
X	DE 197 01 865 A (BASF AG) 23. Juli 1998 (1998-07-23) In der anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 38 - Seite 4, Zeile 5	1-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist.</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
08. April 2003 (08.04.03)		14. April 2003 (14.04.03)
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Meulemans, R
Telefaxnr.		Telefonnr.

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 40136 A (BUECHNER EUGEN WALTER ; GAUSEPOHL HERMANN (DE); BASF AG (DE); DEIML) 12. August 1999 (1999-08-12) Das ganze dokument	1,5,8,9
A	WO 98 07765 A (GAUSEPOHL HERMANN ; BASF AG (DE); LOTH WOLFGANG (DE); KNOLL KONRAD) 26. Februar 1998 (1998-02-26) Seite 10, Zeilen 37-46; Ansprüche 1, 6, 11-19	1
A	US 5 700 876 A (GAUSEPOHL HERMANN ET AL) 23. Dezember 1997 (1997-12-23) Das ganze dokument	1

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/11668

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0595121 A	04-05-1994	DE 4235977 A1 DE 59304965 D1 EP 0595121 A1 ES 2095545 T3 JP 3256051 B2 JP 6192351 A	28-04-1994 13-02-1997 04-05-1994 16-02-1997 12-02-2002 12-07-1994
DE 19701865 A	23-07-1998	DE 19701865 A1 AU 5862298 A WO 9831721 A1	23-07-1998 07-08-1998 23-07-1998
WO 9940136 A	12-08-1999	DE 19804912 A1 AU 2719199 A AU 3250899 A BR 9907648 A BR 9910824 A CN 1289345 T CN 1289346 T WO 9940136 A1 WO 9940135 A1 EP 1053266 A1 EP 1053267 A1 JP 2002502899 T JP 2002502900 T US 6399703 B1 US 6506846 B1	12-08-1999 23-08-1999 23-08-1999 30-04-2002 30-01-2001 28-03-2001 28-03-2001 12-08-1999 12-08-1999 22-11-2000 22-11-2000 29-01-2002 29-01-2002 04-06-2002 14-01-2003
WO 9807765 A	26-02-1998	DE 19633272 A1 DE 19633273 A1 DE 19715036 A1 DE 19731419 A1 CN 1231679 A DE 59702613 D1 DE 59707512 D1 WO 9807765 A2 WO 9807766 A1 EP 0918805 A2 EP 0918806 A1 ES 2178784 T3 ES 2152706 T3 JP 2000516286 T US 6444762 B1 US 6303721 B1	26-02-1998 26-02-1998 15-10-1998 28-01-1999 13-10-1999 14-12-2000 18-07-2002 26-02-1998 26-02-1998 02-06-1999 02-06-1999 01-01-2003 01-02-2001 05-12-2000 03-09-2002 16-10-2001
US 5700876 A	23-12-1997	DE 4235978 A1 DE 59310161 D1 EP 0595120 A1 JP 3247218 B2 JP 6192349 A	28-04-1994 17-05-2001 04-05-1994 15-01-2002 12-07-1994

THIS PAGE BLANK (USPTO)